

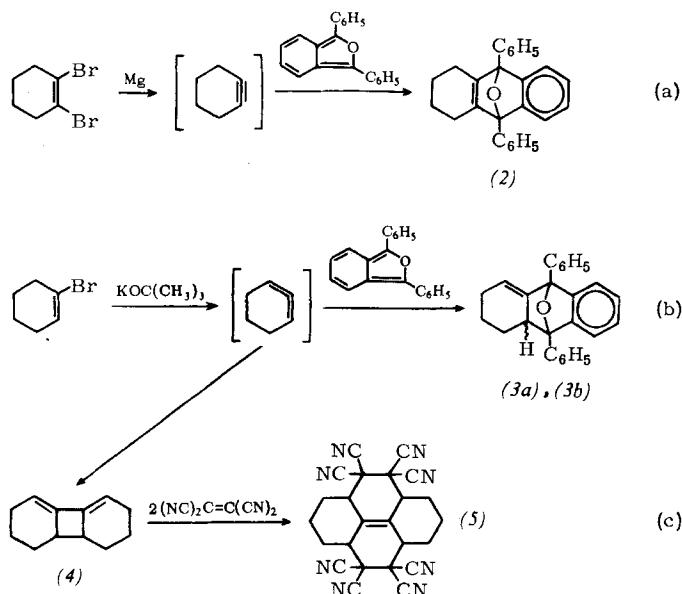
Über das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. P. Fritze

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Zum Nachweis niedriggliedriger Cycloalkine hatte sich 1,3-Diphenyl-benzo[c]furan (1) besonders bewährt^[1]. Um sicher zu gehen, daß gemäß Gleichung (a) Cyclohexin und nicht etwa 1,2-Cyclohexadien von (1) abgefangen wurde, haben wir das cyclische Allen auf unabhängigem Weg hergestellt und mit (1) zur Reaktion gebracht.

Hierzu ließ man sublimiertes Kalium-tert.-butanolat mehrere Stunden bei 40 °C auf 1-Bromcyclohexen in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von (1) einwirken. Chromatographie an Al₂O₃ lieferte unter anderem in einer Gesamtausbeute von 37 % zwei zu (2) isomere Verbindungen (3a) (Fp = 137 bis 138 °C) und (3b) (Fp = 195–196 °C), die sich in der Mischprobe sowie im IR- und NMR-Spektrum eindeutig von (2) (Fp = 170–171 °C) unterschieden. Während (2) nur aliphatische und aromatische Protonen erkennen ließ, zeigten (3a) und (3b) jeweils ein Multiplett bei τ = 4,3, das einem olefinischen Proton zuzuordnen ist. Demnach waren die exo-endo-isomeren 1,2-Cyclohexadien-Addukte entstanden. Daß tatsächlich das Allen abgefangen worden war, konnte durch einen Kontrollversuch bewiesen werden: (2) isomertisiert unter den angewendeten Bedingungen nicht zu (3a) oder (3b).



Setzt man 1-Bromcyclohexen ohne (1) mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid um, so erhält man in 7-proz. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff (Fp = 53–54 °C), dessen Struktur (4) als dimeres Allen durch Massenspektrum, Elementaranalyse, NMR-, IR-, UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,176$) und Dien-Reaktion mit Tetracyanäthylen zu (5)^[2] gesichert wurde. Im Gegensatz dazu bildet 1,2-Dibromcyclohexen mit Lithiumamalgam oder Magnesium ein Trimeres (C_6H_8)₃ und Tetramer (C₆H₈)₄, deren Strukturen gesichert und deren Bildungsweisen wahrscheinlich gemacht sind^[3].

Analoge Versuche wurden am 7- und 8-Ring durchgeführt^[4].

Eingegangen am 28. Juli 1966 [Z 298]

[1] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961).

[2] Vgl. dazu W. J. Ball u. S. R. Landor, J. chem. Soc. (London) 1962, 2298.

[3] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963); G. Wittig u. J. Weinlich, ibid. 98, 471 (1965).

[4] P. Fritze, J. Schüller u. H. L. Dorsch, Dissertationen, Universität Heidelberg, 1966.

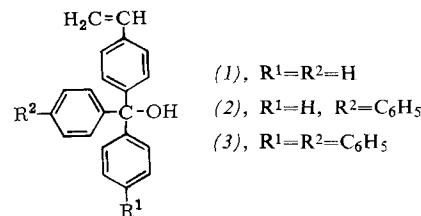
Darstellung von Poly-triphenylmethylradikalen

Von Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. R. J. Faust

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

Zur Darstellung stabiler Kohlenstoff-Polyradikale^[*] wurden (in Ausbeuten von 50 bis 70 %) folgende Monomere synthetisiert:

4-Vinyltriphenylcarbinol (1), Fp = 75 °C, durch Umsetzung von p-Vinylphenylmagnesiumchlorid mit Benzophenon^[1],
 4-Vinyl-4'-phenyltriphenylcarbinol (2), Fp = 74 °C, durch Umsetzung mit 4-Phenylbenzophenon,
 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylcarbinol (3), Fp = 95 °C, durch Umsetzung mit 4,4'-Diphenylbenzophenon.



Die Verbindungen (1) bis (3) polymerisieren radikalisch äußerst leicht und wesentlich rascher als Styrol. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und gleichzeitig die – vermutlich auf Kettenübertragung beruhende – Tendenz zur Vernetzung während der Polymerisation nimmt in der Reihenfolge (1) → (3) zu. Die radikalische Copolymerisation dieser Monomeren mit Styrol verläuft ebenfalls viel rascher als die Homopolymerisation von Styrol unter gleichen Bedingungen, wobei die Bildung von vernetzten Produkten mit steigendem Anteil von Styrol im Monomergemisch und mit sinkender Monomerkonzentration abnimmt.

Homopolymere aus (1), (2) oder (3) und Copolymeren mit Styrol lassen sich mit Acetylchlorid in Benzol zu den Poly-4-vinyltritylchloriden umsetzen. Die radikalische Polymerisation der monomeren 4-Vinyltritylchloride ist dagegen nicht möglich.

Bei der Umsetzung der in Benzol gelösten polymeren Tritylchloride mit nicht vollkommen wasserfreiem Zinkpulver bei Raumtemperatur erhält man keine Polyradikale, sondern Polykationen, wie die Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralgebiet zeigen. Ursache ist die Bildung einer starken Lewis-Säure aus dem bei der Umsetzung entstehenden Zinkchlorid und Wasserspuren. Diese Lewis-Säure bildet mit noch nicht umgesetzten Tritylchloridgruppen im Polymeren Kationen und Chlorwasserstoff, der mit den primär gebildeten Radikalen zu Tritan- und Tritylchloridgruppen weiterreagiert. Da die Radikalbildung nur langsam vor sich geht, beobachtet man in nicht vollkommen wasserfreien Systemen praktisch ausschließlich die rascher verlaufende Bildung der Polykationen. Wenn man jedoch das Zinkpulver vorher so lange mit einer Benzophenon-Kalium-Lösung spült, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt, und es dann gut mit wasserfreiem Benzol wäscht, so ist es zur Darstellung der Polyradikale verwendbar. Noch besser eignet sich Kalium, mit dem keine Polyanionen erhalten werden, da die Anionbildung nur außerordentlich langsam verläuft. In verdünnter Lösung (etwa 5 g Poly-4-vinyltritylchlorid pro Liter) entstehen mit Kalium in Benzol lösliche Polyradikale, während man bei höheren Konzentrationen (etwa 30 g/l) unlösliche, stark gequollene Gele erhält, da sich hier intermolekulare Hexaphenyläthangruppierungen bilden.

Die Polyradikale reagieren wie ihre niedermolekularen Analogen mit Sauerstoff und Jod.

Die Polyradikale wurden in benzolischer Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen; die Spektren zeigen im Gegensatz zu denen niedermolekularer Tritylradikale fast keine Feinstruktur, was auf die hohe lokale Konzentration der Radikale in den einzelnen Molekülkäneln und deren Wechselwirkung zurückgeführt werden muß. Aus den ESR-spek-